

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 32 485.9

Anmeldetag: 19. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Glasfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffe

IPC: B 29 C, B 29 B, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "W. Wirs".

Agurks

Glasfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffe

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Langfaserverstärkung von thermoplastischen Kunststoffen (auch Thermoplaste genannt) durch Direktcompoundierung mit Schnittglasfasern.

10 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung glas- und/oder kohlenstofffaserverstärkter Formteile, wobei die durchschnittliche Faserlänge deutlich über der Faserlänge liegt, die mit konventionell compoundierten thermoplastischen Formmassen ansonsten gleicher Zusammensetzung im üblichen Spritzgießprozess zugänglich ist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine Polymerschmelze erzeugt wird, in die konventionelle Schnittfasern (Chopped Strands, mittlere Faserlänge < 10 mm) eingebracht werden, die erhaltene Schmelze in ein Spritzgießaggregat oder 15 eine Presse übergeben und dann durch Spritzgießen, Pressen oder vergleichbare Verfahren in die erwünschte Form gebracht wird. Entscheidend ist, dass die Schmelze nach Einarbeitung der Fasern nicht wieder erstarrt und vor der Formgebung nicht erst wieder aufgeschmolzen werden muss. Das Verfahren ist prinzipiell auch auf Extrusionsverfahren wie Profilextrusion und Blasformen übertragbar. Als Verstärkungs- 20 material kommen weiterhin auch andere Fasermaterialien in Betracht, die in geschnitten Form mit durchschnittlichen Faserlängen < 25 mm zudosiert werden können.

25 Grundsätzlich besteht ein Interesse an Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Formteile aus thermoplastischen Formmassen, die eine möglichst große durchschnittliche Faserlänge ermöglichen, da hierdurch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere Steifigkeit und Festigkeit positiv beeinflusst werden. Das Verfahren sollte möglichst universell einsetzbar sein und gleichzeitig geringstmöglichen manuellen Arbeitsaufwand und Rohstoffkosten erfordern.

30 Für die Herstellung langglasfaserverstärkter Formteile werden z.B. langfaserverstärkte Granulate oder Pellets eingesetzt (typische Längen sind z.B. 12 – 25 mm), die

über Pultrusionsverfahren hergestellt werden. Nachteilig ist hierbei, dass es bei der Verarbeitung solcher Pultrudate auf Spritzgießmaschinen während des Aufschmelzprozesses zu starken mechanischen Beanspruchungen kommt, die zum Bruch der langen Fasern führen. Nur ein geringer Bruchteil an Langglasfasern bleibt erhalten.

5 Durch schonende Verarbeitungsbedingungen, z.B. Einsatz von Schnecken geringer Kompression und großem Länge/Durchmesser-Verhältnis, geringem Staudruck, möglichst geringer Einspritzgeschwindigkeit und angepasste Rückströmsperren kann die mittlere Faserlänge im Formteil vergrößert werden. Durch Maßnahmen bei der Werkzeugauslegung wie Verwendung eines möglichst großen Stangenangussystems und Vermeidung scharfer Umlenkungen im Schmelzkanal ist ebenfalls eine Erhöhung der mittleren Glasfaserlänge möglich.

10 Zur teilweisen Lösung des Problems des Glasfaserbruches beim kritischen Aufschmelzprozess wurden sogenannte Direktcompoundier-Verfahren entwickelt, bei denen zunächst der thermoplastische Kunststoff in einem Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen wird. Anschließend werden die faserförmigen Verstärkungsstoffe zudosiert und in die aufgeschmolzene Kunststoffmatrix eingemischt. Dieser Prozess kann kontinuierlich (unter Zuhilfenahme eines Pufferspeichers) oder diskontinuierlich erfolgen. Das Kunststoff/Faser-Gemisch wird nach dem Compoundieren in eine 15 Kolbeneinspritzeinheit transferiert und anschließend über einen Einspritzkolben in das Formgebungswerkzeug eingespritzt.

20 In einem weiteren bekannten Verfahren wird zunächst der thermoplastische Kunststoff in einem Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen und die Schmelze anschließend zusammen mit den Verstärkungsfasern einem zweiten Zweischnecken- 25 Gerät zugeführt. In diesem werden die beiden Komponenten compoundiert. Das Gemisch wird anschließend als Strang ausgetragen, abgelängt und mittels Handlingsystem einer Presse zugeführt. Eine spezielle Ausführungsform dieses Verfahrens, wobei Glasfasern von mindestens 25 mm Länge zur Verstärkung verwendet werden, 30 ist in US-A 5 165 941 beschrieben.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Formteilen mit Langglasfaserverstärkung haben den Nachteil, dass in allen Fällen Langglasfasern eingesetzt werden müssen, die z.B. während des Compoundiervorganges von Rovings abgewickelt werden. Das Handling von Rovings ist im Vergleich zur gravimetrischen Dosierung von Schnittglasfaser (Faserlänge max. 6 mm) wesentlich aufwendiger.

Alle existierenden Verfahren gehen davon aus, dass zur Erzielung einer im Vergleich zur üblichen Spritzgießverarbeitung signifikant größeren Glasfaserlänge Endlosfasern (sogenannte Rovings) oder zumindest im Vergleich zu handelsüblichen Schnittglasfasern (sogenannte chopped strands mit 3 bis 6 mm Länge) sehr lange Glasfasern (im Falle des in US-A 5 165 941 beschriebenen Verfahrens Glasfasern mit einer Länge von mindestens 25 mm) eingesetzt werden müssen.

Überraschend wurde nun jedoch gefunden, dass auch bei Einsatz von relativ kurzen Fasern, der sogenannten Chopped Strands, bei Anwendung geeigneter Verfahren Faserlängen im Formteil erzielt werden können, die signifikant über denen liegen, die bei Verarbeitung konventioneller Compounds im Standardspritzgießverfahren erreicht werden können. Voraussetzung für den Erfolg ist lediglich, dass die entsprechenden Glas- oder Kohlenstofffasern schonend in die Thermoplastschmelze eingearbeitet werden und die Schmelze (bevorzugt sofort) schonend weiterverarbeitet wird, insbesondere ohne dass es zwischenzeitlich zur Erstarrung und/oder Kristallisation der Formmasse kommt.

Besonders bevorzugt sind hierbei Verfahren, bei denen für den Compoundierschritt Zweiwellenextruder (zum Beispiel sogenannte ZSK von der Firma KWP) oder Kneter eingesetzt werden und die Einspritzeinheit eine Kolbenspritzgießmaschine ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind grundsätzlich alle Thermoplaste bei denen es sinnvoll ist, Glas- oder Kohlenstofffaserverstärkung oder ähnliche Verstärkungsstoffe einzusetzen. Besonders geeignet sind technische Thermoplaste wie z.B. Polyamide, Polyalkylenterephthalate, Blends verschiedener technischer Thermo-

plaste untereinander bzw. mit zähmodifizierenden Blendpartnern. Außerdem ist das Verfahren auch für Hochleistungsthermoplaste wie z.B. Polyphenylensulfid geeignet.

Die thermoplastischen Formmassen können dabei die üblicherweise eingesetzten 5 Additive wie Verarbeitungshilfsmittel (Gleit- und Entformungsmittel), Elastomermodifikatoren, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel (bei teilkristallinen Polymeren), Farbmittel, Ruße, Leitfähigkeitsadditive, Antistatika, Weichmacher, und weitere Füll- und Verstärkungsstoffe, insbesondere mineralische Füllstoffe, enthalten.

10

Die Zugabe dieser Stoffe soll dabei bevorzugt selbstverständlich so erfolgen, dass die Schädigung der erfindungsgemäß zugegebenen Fasern möglichst gering bleibt.

15

Als faserförmiges Verstärkungsmaterial im Sinne der Erfindung werden insbesondere Glasfasern, Kohlenstofffasern, Stahlfasern, metallisierte Glasfasern, Natur- und Polymerfasern verstanden, sofern diese als Faserbündel mit einer mittleren Faserlänge von bevorzugt 2 bis 25 mm, besonders bevorzugt 3,5 bis 6 mm eingesetzt werden, mit der betreffenden Formmasse verträglich sind und – im Falle der Polymerfasern – sich nicht in der Formmasse lösen bzw. bei den entsprechenden 20 Verarbeitungstemperaturen aufschmelzen.

Bei der am meisten bevorzugten Verfahrensvariante werden Schnittglasfasern, sogenannte Chopped Strands, mit einer Länge von 3 bis 6 mm verwendet.

25

Besonders bevorzugte Thermoplaste sind Polyamide – insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 66, Polybutylenterephthalat und seine Blends mit Polycarbonat und oder Kautschuk.

30

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichts

wichtiges oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden können.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen bevorzugt über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugte Polyamide sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Ausgangsprodukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z.B. Hexamethylen-diamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbon-säuren wie z.B. Aminocapronsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam eingesetzt.

Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

Die eingesetzten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

Zusätzlich können die Polyamidformmassen noch Brandschutzmittel wie z. B. Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen, Stickstoffverbindungen und/oder Magnesiumhydroxid, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel wie z. B. Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren wie z. B.

5 Kautschuke oder Polyolefine u. ä. enthalten

Beispiele

Beispiel 1

5 Erfindungsgemäße Herstellung von Formteilen aus PA6GF30 (mit 30 Gew.-% Glasfasern verstärktes Polyamid 6). Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse wurde PA6 (Durethan® B31 SK H2.0 900050; Handelsprodukt der Firma Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) in den Einzugsbereich eines Doppel-10 schneckenextruders der mit einer Doppelkolbeneinspritzsystem verbunden war, dosiert. Die Zugabe der geschnittenen Glasfaser CS 7928 (Handelsprodukt der Firma Bayer AG, Leverkusen Deutschland) erfolgte kontinuierlich über ein gravimetrisches Dosieraggregat in die aufgeschmolzene Formmasse. Das Kunststoff/Faser-Gemisch wurde nach dem Compoundieren in eine Kolbeneinspritzeinheit transferiert und anschließend über einen Einspritzkolben in das Spritzgießwerkzeug (Formteilgewicht 15 ca. 700 g; Wanddicke von ca. 3 mm) eingespritzt. Das Doppelkolbeneinspritzsystem gewährleistete eine kontinuierliche Arbeitsweise des Doppel-schneckenextruders. Beim Doppelkolbeneinspritzsystem wurde die während des Einspritzens compoun-20 dierte Masse jeweils in die nicht aktive Kolbeneinspritzeinheit transferiert.

20 **Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1)**

Herstellung von Formteilen aus PA6GF30 unter Verwendung von konventionellem Spritzgießmaterial. Für die Herstellung der entsprechenden Formteile wurde PA6GF30 (Durethan® BKV30 H2.0 900050; Handelsprodukt der Bayer AG) auf einer Spritzgießmaschine unter Standardbedingungen im Standardspritzgießverfahren mit Hilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Spritzgießwerkzeug zu Formteilen 25 verarbeitet.

Beispiel 3

Erfindungsgemäße Herstellung von Formteilen aus PA66GF30. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse wurde thermostabilisiertes schwarz eingefärbtes PA66 (Durethan® A 30 S H2.0 900050; Handelsprodukt der Bayer AG) in den Einzugsbereich der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage dosiert. Die Zugabe der geschnittenen Glasfaser CS 7928 (Handelsprodukt der Bayer AG) erfolgte kontinuierlich über ein gravimetrisches Dosieraggregat in die aufgeschmolzene Formmasse. Das Kunststoff/Faser-Gemisch wurde nach dem Compoundieren in eine Kolbeneinspritzeinheit transferiert und anschließend mit Hilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Spritzgießwerkzeuges zu Formteilen verarbeitet.

Beispiel 4 (erstes Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3)

Herstellung von Formteilen aus PA66GF30 unter Verwendung von konventionellem Spritzgießmaterial. Für die Herstellung der entsprechenden Formteile wurde PA66GF30 (Durethan® AKV30 H2.0 900050; Handelsprodukt der Bayer AG) auf einer Spritzgießmaschine unter Standardbedingungen im Standardspritzgießverfahren mit Hilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Spritzgießwerkzeuges zu Formteilen verarbeitet.

Beispiel 5 (zweites Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3)

Nicht erfindungsgemäße Herstellung von Formteilen aus PA66GF30 unter Verwendung von Endlosglasfaser (mit einem Faserdurchmesser von 11 µm und einer für Polyamid geeigneter Faserschicht). Für die Herstellung der Formmasse wurde PA66 (Durethan® A 30 S H2.0 900050; Handelsprodukt der Bayer AG) in den Einzugsbereich des Doppelschneckenextruders der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage dosiert. Die Zugabe der Endlosglasfaser erfolgte durch die Rotationsbewegung der Schnecken im Doppelschneckenextruder. Die Fasern wurden in die bereits aufgeschmolzene Formmasse eingearbeitet. Die Glasfaserkonzentration

konnte hierbei über die Menge des zudosierten Thermoplasts, die Schnecken-drehzahl, die sogenannte Tex-Zahl der Fasern (die Tex-Zahl ist ein Maß für die Anzahl der Einzelfasern, die in einem Faserstrang gebündelt sind) oder die Anzahl der verwendeten sogenannten Rovings (Wickel der Faserbündel) variiert werden.

5

Die Zudosierung von Endlosfasern erforderte mehr Handlingsaufwand als die Dosierung von Schnittglasfaser, die über gravimetrische Waagen problemlos möglich war. Das Kunststoff/Faser-Gemisch wurde nach dem Compoundieren in eine Kolbeneinspritzeinheit transferiert und anschließend mit Hilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Spritzgießwerkzeuges zu Formteilen verarbeitet.

10

Aus den Formteilen wurden quadratische Platten der Kantenlängen 55 mal 55 mal 3 mm³ bzw. Flachstäbe der Kantenlängen 80 mal 10 mal 3 mm³ entnommen und auf mechanische Eigenschaften und Glasfaserlängenverteilung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15

Der Vergleich der erfindungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen zeigt, dass Festigkeit, Modul, Arbeitsaufnahme im biaxialen Durchstoßversuch und Glasfaserlänge bei deutlich höheren Werten liegen als bei den Vergleichsversuchen.

20

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2 (Vergleich zu Beispiel 1)	Beispiel 3	Beispiel 4 (Vergleich zu Beispiel 3)	Beispiel 5 (Vergleich zu Beispiel 3)
Biegespannung bei 3,5 % Randfaserdehnung [Mpa]	200	171	208	172	179
Biegefestigkeit [Mpa]	220	195	246	202	228
Biege-Modul [Mpa]	6590	5520	6320	5470	5910
Mittelwert der Glasfaserlängenver- teilung [μ m]			Ca. 490	Ca. 350	Ca. 830

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die wichtigen mechanischen Eigenschaften
 5 Biegespannung, Biegefestigkeit und Biege-Modul bei den erfindungsgemäß herge-
 stellten Formteilen entsprechend Beispiel 1 und Beispiel 3 bei signifikant höheren
 Werten liegen. Der Mittelwert der Glasfaserlängenverteilung liegt beim erfin-
 dungsgemäßen Beispiel 3 deutlich über dem Mittelwert, der bei Verarbeitung von
 Fertigcompound mit gleicher Glasfaserkonzentration erzielt werden kann (Beispiel
 10 4). Obwohl die Glasfaserlänge des Compounds, das unter Verwendung von Endlos-
 glasfaser hergestellt wurde (Beispiel 5) größer ist als bei Beispiel 3, werden bei
 Beispiel 3 bessere mechanische Kennwerte erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus faserverstärkten thermoplastischen Formmassen mit mittleren Faserlängen von mindestens 400 µm, dadurch gekennzeichnet, dass Faserbündel mit einer Länge von 2 bis 25 mm in einer Thermoplastschmelze in einem Compoundieraggregat homogen verteilt werden und die Schmelze anschließend direkt, d.h. ohne zwischenzeitliches Abkühlen, Erstarren und Wiederaufschmelzen, durch Spritzgießen oder Pressen, in eine Form gebracht wird und dort erstarrt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Faserbündel aus beschichteten Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 9 bis 17 µm bestehen.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Fasern aus Kohlenstofffasern mit einem mittleren Durchmesser von 6 bis 17 µm bestehen.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus Polyamid besteht.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus Polyamid 6 oder Polyamid 66 besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus thermoplastischem Polyester besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus Polybutylenterephthalat besteht.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus Polyethylenterephthalat besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Thermoplastschmelze zum überwiegenden Teil aus Polypropylen besteht.
10. Formteile erhältlich nach dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüchen.

Glasfaserverstärkte thermoplastische Kunststoffe

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Langfaserverstärkung von thermoplastischen Kunststoffen (auch Thermoplaste genannt) durch Direktcompoundierung mit Schnittglasfasern.